



2872

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#2

In re application of:

Shingo ISHIMARU, et al.

Appln. No.: 09/874,313

Group Art Unit: 2872

Confirmation No.: 6162

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: June 06, 2001

For: OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING METHOD

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

*Mark Boland*

Mark Boland  
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-169202

Date: November 20, 2001

RECEIVED  
NOV 26 2001  
TO 2000 MAIL ROOM

RECEIVED  
NOV 29 2001  
TC 1700



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-169202

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

RECEIVED  
NOV 26 2001  
TC 2000 MAIL ROOM

RECEIVED  
NOV 29 2001  
TC 1700

2001年 9月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3084514

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-35121

【提出日】 平成12年 6月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石丸 信吾

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 多田隈 芳夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小川 恵三

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 脇 幸吉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 12 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 宇佐美 由久

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光記録媒体とこれを用いた光記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光応答材料として、表面が吸着性化合物で修飾された平均粒径 1 ～ 2 0 n m の金属カルコゲナイドナノ粒子を含む記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】 該記録層が前記金属カルコゲナイドナノ粒子を化学合成によりコロイド分散物として調製し、塗設することにより形成されたことを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 3】 前記金属カルコゲナイドナノ粒子が、8 族、1 B 族、2 B 族および 4 ～ 6 周期の 3 B、4 B、5 B 族から選ばれる少なくとも 1 つの元素と、6 B 族の少なくとも 1 つの元素とを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の光記録媒体。

【請求項 4】 前記金属カルコゲナイドナノ粒子コロイド分散物が以下の工程により調製されることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の光記録媒体。

(1) 8 族、1 B 族、2 B 族、4 ～ 6 周期の 3 B、4 B、5 B 族から選ばれる少なくとも 1 つの元素を含む前駆体溶液と、6 B 族元素の少なくとも 1 つの前駆体溶液を不活性ガス雰囲気下 1 0 0 ℃ ～ 3 5 0 ℃ で高沸点有機溶媒中で混合し、反応させ、ナノ粒子を形成する工程、

(2) (1) の反応液に凝集剤を添加して、生成ナノ粒子を溶液から凝集析出させ、上澄み液と分離する工程、

(3) (2) のナノ粒子含有凝集物を有機溶剤により再分散する工程、

(4) さらに凝集析出と再分散を繰り返すことにより、該ナノ粒子凝集物が有機溶剤中に再分散可能になる程度に高沸点有機溶媒分子を吸着させたまま、前駆体形成有機物と高沸点有機溶媒を除去する工程。

【請求項 5】 該ナノ粒子が結晶状態であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 6】 基板上に第一誘電体保護層、記録層、第二誘電体保護層をこの順に有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 7】請求項 1～6 の光記録媒体が、第一の光エネルギーを照射することにより該記録層中のナノ粒子を非晶質状態とし、前記第一のエネルギーより小さい第二の光エネルギーを照射することにより該記録層中のナノ粒子を結晶状態とすることにより該記録層中のナノ粒子を結晶状態とすることより反射率を変化させ、情報の記録、再生、消去を繰り返しおこなう、書換型光記録媒体であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 8】請求項 1～5 の記録媒体が、光エネルギーを与えることにより記録層中のナノ粒子および／または近傍に不可逆的な状態変化を引き起こして反射率を変化させ、情報の記録をおこなう、追記型光記録媒体であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 9】請求項 1～8 の光記録媒体に、波長 2 0 0 ～ 6 0 0 n m の範囲の発振波長の半導体レーザービームを用いて記録することを特徴とする光記録方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、化学合成された金属カルコゲナイドナノ粒子を光ディスクに代表される記録媒体の記録材料として用いることに関する。ここでいうナノ粒子とは、平均粒径が 1 n m から 2 0 n m の範囲である超微粒子である。

##### 【0 0 0 2】

##### 【従来の技術】

光記録材料の高密度化と高感度化は鋭意改良されてきた。従来は波長 6 0 0 n m 以上のレーザー光が用いられており、記録媒体もこの波長域で最適な性能を発現するように開発設計されていた。光の波長が  $n$  分の 1 になると、情報の記録密度は  $n \times n$  倍になることは良く知られており、そのため、波長 4 0 0 n m 近傍の短波長レーザーを用いた高密度記録の実用化が急がれている。このように波長が短波化し記録密度が向上するに伴い、媒体への高密度化と高感度化の要求はますます高くなってきている。本発明は、かかる状況を鑑み、6 0 0 n m 以下の短波レーザー光を用いた記録再生に最適な超高密度光記録媒体用の記録材料を提示することを目的とするものである。

## 【0003】

超微粒子を用いる技術としては以下のものが開示されている。特開平5-62239には、スパッタリングで形成した粒径分布を有するGeやSiの半導体超微粒子を用いる手法が開示されている。この手法は、レーザーの短波化や大NA化によらないで記録密度を向上させるために、サイズの異なる超微粒子の量子サイズ効果の違いを活用して波長多重記録をしようとするものであり、均一なナノ粒子を用いエネルギー照射部分の全面的な相変化を活用しようとする本発明とは基本的に異なる。

## 【0004】

特開平10-261244には、微細な凹凸パターンを形成し、そのパターンを有する基体上に金属微粒子や貴金属微粒子をカルコゲン化合物中に分散した記録層、又は貴金属微粒子とカルコゲン化合物微粒子の複合微粒子を誘電体材料中に分散した記録層をスパッタリングにより設けて成る光記録媒体が開示されている。しかし、パターン形成が新たに付加される等、製造工程が複雑であり実用性に乏しいものであった。

## 【0005】

さらに、一般に、スパッタリングによる薄膜形成法は、膜組成の自由度が大きい、ドライな雰囲気中で膜形成できる等の利点を有するものの、薄膜を形成する微粒子は、コロイド法で形成された微粒子に比べ、サイズおよびサイズ分布の制御、粒子の構造制御、バインダーあるいは誘電媒体への分散が困難であり、その結果、記録／未記録部分の識別性、記録領域のダウンサイズ化、記録材料の安定性等の向上が難しいという欠点を有している。

## 【0006】

超微粒子を調製する技術として、特開2000-54012には、還元法により金属、金属間化合物、合金の磁性ナノクリスタルを形成する手法が開示されているが、金属カルコゲナイド調製を目的とする本発明に供するものではない。

## 【0007】

本発明の化学合成の対象とされる材料からなる薄膜は前記スパッタリングや還元法以外にCVDのよっても作製される。特開平3-82593にはAgInT



$e_2$  薄膜をCVDによって作製する例が開示されている。しかし、この方法では、通常、基板温度を100℃以上の高温にする必要がありポリカーボネートのようなポリマー基板には適用が難しい。また製膜時間が長い等の製造上の問題があった。

#### 【0008】

光記録層が超微粒子状物質を耐熱性マトリックス中に分散せしめたようなものであっても良いという認識は例えば特登2908826号に記載されているが、その具体的な製法は記載されていない。このような膜形成は通常耐熱性マトリックス中にスパッタリングによって過飽和な状態に注入された記録材料をアニール等によって析出させることで製作されており、本発明のように超微粒子表面を修飾することでコロイド状に分散される記録材料の製法は例を見ない。さらにゾルゲル法による湿式プロセスについても例えば特登2908826に挙げられているが、具体的な製法は開示されておらず一般的な記述の域を出るものではない。

#### 【0009】

特開平3-231890には、 $\text{InCuSe}_2$  合金を用いる記録層の形成法として、スプレー法やスピコート後の焼成法が提案されているが、製造の精度や基板の耐熱性を考えると現実的とは言えない。

#### 【0010】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、記録層に600nm以下の短波レーザー光での記録、再生、消去適正を付与することで高密度化を可能とし、さらにこの記録層をナノ粒子コロイドをスピコートまたはウェブ塗布することによって形成することにより高密度化と高感度化を可能とする光記録媒体を提供することを目的とする。

#### 【0011】

#### 【課題を解決するための手段】

上記の課題は、下記的手段により達成された。

1. 光応答材料として、表面が吸着性化合物で修飾された平均粒径1～20nmの金属カルコゲナイドナノ粒子を含む記録層を有することを特徴とする光記録媒体。該記録層は光照射前後で光学定数（例えば、反射率）が変化する特性をもつ

2. 該記録層が前記金属カルコゲナイドナノ粒子を化学合成によりコロイド分散物として調製し、塗設することにより形成されたことを特徴とする1. 記載の光記録媒体。

3. 前記金属カルコゲナイドナノ粒子が、8族、1B族、2B族および4～6周期の3B、4B、5B族から選ばれる少なくとも1つの元素と、6B族の少なくとも1つの元素とを含むことを特徴とする1. または2. 記載の光記録媒体。

4. 前記金属カルコゲナイドナノ粒子コロイド分散物が以下の工程により調製されることを特徴とする1. ～3. のいずれかに記載の光記録媒体。

(1) 8族、1B族、2B族、4～6周期の3B、4B、5B族から選ばれる少なくとも1つの元素を含む前駆体溶液と、6B族元素の少なくとも1つの前駆体溶液を不活性ガス雰囲気下100℃～350℃で高沸点有機溶媒中で混合し、反応させ、ナノ粒子を形成する工程、

(2) (1)の反応液に凝集剤を添加して、生成ナノ粒子を溶液から凝集析出させ、上澄み液と分離する工程、

(3) (2)のナノ粒子含有凝集物を有機溶剤により再分散する工程、

(4) さらに凝集析出と再分散を繰り返すことにより、該ナノ粒子凝集物が有機溶剤中に再分散可能になる程度に高沸点有機溶媒分子を吸着させたまま、前駆体形成有機物と高沸点有機溶媒を除去する工程。

5. 該ナノ粒子が結晶状態であることを特徴とする1. ～4. のいずれかに記載の光記録媒体。

6. 基板上に第一誘電体保護層、記録層、第二誘電体保護層をこの順に有することを特徴とする1. ～5. のいずれかに記載の光記録媒体。

7. 1. ～6. の光記録媒体が、第一の光エネルギーを照射することにより該記録層中のナノ粒子を非晶質状態とし、前記第一のエネルギーより小さい第二の光エネルギーを照射することにより該記録層中のナノ粒子を結晶状態とすることにより該記録層中のナノ粒子を結晶状態とすることより反射率を変化させ、情報の記録、再生、消去を繰り返しおこなう、書換型光記録媒体であることを特徴とする1. ～6. のいずれかに記載の光記録媒体。

8. 1. ～5. の記録媒体が、光エネルギーを与えることにより記録層中のナノ粒子および／または近傍に不可逆的な状態変化を引き起こして反射率を変化させ、情報の記録をおこなう、追記型光記録媒体であることを特徴とする1. ～5. のいずれかに記載の光記録媒体。

9. 1. ～8. の光記録媒体に、波長200～600nmの範囲の発振波長の半導体レーザービームを用いて記録することを特徴とする光記録方法。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明で用いられるナノ粒子の粒径は平均で1～20nmであるが、好ましくは、1～10nm、さらに好ましくは、1～5nmである。平均粒径が20nmより大きくなると、融点が上昇し相変化速度が低下する。サイズの下限は耐候性等の実用性能を勘案して選択される。また、いわゆる単分散粒子が記録部と非記録部の差別化が良好である。本発明でいうところの単分散粒子とは、変動係数が好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下、もっとも好ましくは10%以下である。

#### 【0013】

本発明で用いられるナノ粒子分散物からなる記録層を得るためには、ナノ粒子表面を吸着性化合物（吸着基を有する化合物）で表面修飾することが重要である。修飾剤としては、アルキルフォスフィンオキサイド、アルキルフォスフィン、あるいは-SH、-CN、-NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>OH、-SOOH、-OPO(OH)<sub>2</sub>、-COOH含有化合物などが有効であり、これらのうちアルキルフォスフィンオキサイドや-SH含有化合物が好ましい。アルキルフォスフィンオキサイド、およびアルキルフォスフィンのアルキル基としてはトリオクチル基、またはトリブチル基が好ましい。このような表面修飾された、すなわち分散された微粒子が凝集して形成された薄膜はスパッタリングや蒸着法では決して実現できないものである。

#### 【0014】

本発明のナノ粒子コロイドはスピンコートあるいはウェット塗布される。塗布化することによって設備投資と製造コストが低減される。

## 【0015】

金属カルコゲナイドは、8族、1B族、2B族、4～6周期の3B、4B、5B族元素の少なくとも1つと、6B族元素の少なくとも1つから成る。具体的には、 $\text{GeSbTe}$ 、 $\text{AgInSbTe}$ 、 $\text{GeTe}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Te}$ 、 $\text{AgInTe}_2$ 、 $\text{AgSbTe}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuInTe}_2$ 、 $\text{AgSbTe}$ 、 $\text{InSbTe}$ 、 $\text{GeTeS}$ 、 $\text{GeSeS}$ 、 $\text{GeSeSb}$ 、 $\text{GeAsSe}$ 、 $\text{InTe}$ 、 $\text{SeTe}$ 、 $\text{SeAs}$ 、 $\text{GeTeAu}$ 、 $\text{GeTeSeSb}$ 、 $\text{GeTeSnAu}$ 、 $\text{GeTePb}$ 、 $\text{GeTeSbS}$ などが挙げられる。特に好ましくは $\text{GeSbTe}$ 、 $\text{AgInSbTe}$ 、 $\text{GeTe}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Te}$ 、 $\text{AgInTe}_2$ 、 $\text{AgSbTe}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuInTe}_2$ のいずれかである。原子比を全て整数で表示したが、所望の記録特性・保存性・強度などの特性を得る為に、原子比を整数比からずらすこともできる。

## 【0016】

金属カルコゲナイドナノ粒子は、上記の元素を単体超微粒子や塩の形でアルキルフォスフィン等に溶解した前駆体溶液をアルキルフォスフィンオキサイドのような高沸点有機溶媒中に添加し100℃から350℃の温度領域で反応させることにより合成される。前駆体とは、金属カルコゲナイドを生成させるのに必要な上記のそれぞれの元素を含む反応物質のことであり、上記各族の金属を含む前駆体とカルコゲンを含む前駆体を用いる。

なお、請求項4における「前駆体形成有機物」は前駆体形成に使用した有機溶媒等の有機化合物をいう。

## 【0017】

アルキルフォスフィンとしては、トリブチル、トリオクチル、トリフェニルなどの対称3級フォスフィンやジメチルブチル、ジメチルオクチルフォスフィンなどの非対称フォスフィンなどをそれぞれ単独あるいは組み合わせて用いることができるが、トリブチルフォスフィン (TBP) とトリオクチルフォスフィン (TOP) が特に好ましい。またアルキル基に適宜各種官能基 (下記の hidrocarbon での例参照) で置換したものを用いても良い。

## 【0018】

高沸点有機溶媒としては、アルキルフォスフィンオキサイドや、ナノ粒子表面を修飾する官能基 ( $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 、 $-\text{SOOH}$ 、 $-\text{OP}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{COOH}$  など) を有する直鎖または分岐 hidrocarbon (通常、炭素原子数 8 から 22) またはフルオロカーボンも使用できる。また、ジデシルエーテル、ジドデシルエーテル、フェニルエーテル、 $n$ -オクチルエーテルも好ましく使用できる。アルキルフォスフィンオキサイドとしては、トリブチル、トリオクチル、ジブチルオクチルなどを用いることができるが、トリオクチルフォスフィンオキサイド (TOPO) が最も好ましい。

## 【0019】

8 族、1 B 族、2 B 族、4 ~ 6 周期の 3 B、4 B、5 B 族元素の少なくとも 1 つを含む前駆体の溶液と、6 B 族元素の少なくとも 1 つを含む前駆体の溶液を反応させ、ナノ粒子コロイドを生成するには、不活性ガス雰囲気下  $100^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$  が好ましい。ここで 6 B 族元素の総モル数は高沸点有機溶媒の質量に対し 0.5% ~ 0.001% の間が好ましく、0.2% ~ 0.005% がさらに好ましい。上記の条件より、低温あるいは低濃度域では粒子生成速度が極めて遅いか、又はナノ粒子は生成しない。さらに、高温あるいは高濃度域では粗大粒子が生成したり、生成粒子が凝集するため再分散が不可能になる。

## 【0020】

反応液からナノ粒子を凝集析出させるためには、通常メタノールかエタノールを添加する。上澄み液をデカンテーションした後、非プロトン性 hidrocarbon などの溶媒 ( $n$ -ヘキサン等) でナノ粒子を再分散する。ナノ粒子の表面修飾剤はナノ粒子形成過程から精製過程のいずれかで添加することができる。

## 【0021】

本発明のナノ粒子は結晶性であることが好ましく、そのほとんどの場合は、微細な結晶として得られる。このことは、特開平 08-221814 において、スパッター使用下での初期化不要な材料が開示されていることから理解されるごとく、光記録媒体の製造においてその工数を減らし低コスト製造する上で極めて重要なことである。結晶化が不十分なときは、当業界で周知のように製造時にバルクイレーザ等により初期化すれば良い。

## 【0022】

本発明の書換型光記録媒体では、基板土に第一誘電体保護層、記録層、第二誘電体保護層を左記の順に設けるのが好ましいが、さらに必要に応じて、反射層や保護層を積層しても良い。記録層を形成する基板側から記録再生光を入射する場合は、基板上に、第一誘電体保護層、記録層、第二誘電体保護層、反射層、保護層を左記の順に設けるのが好ましい。更に、基板と第一誘電体層との間、誘電体層と記録層との間、第二誘電体層と反射層との間、反射層と保護層との間の中間層を設けても良い。記録層を形成する基板と反対側から記録再生光を入射する場合は、基板上に、反射層、第一誘電体保護層、記録層、第二誘電体保護層、保護層を左記の順に設けるのが好ましい。更に、基板と反射層との間、反射層と第一誘電体層との間、誘電体層と記録層との間、第二誘電体層と保護層との間に中間層を設けても良い。中間層は1カ所でも複数カ所でも良い。また、おのこの層が複数の層から形成されてもよい。

## 【0023】

本発明で用いられる記録層の厚みは超微粒子の粒径と相関するが、5～300 nmの範囲で設計可能であり、5～200 nmでも良く、5～100 nmであることが好ましく、5～50 nmが最も好ましい。記録層には、フッ素系ポリマーやシリコン系ポリマーのような各種難分解性有機バインダーや、ZnS、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等の各種誘電体のナノ粒子を併用し、物理的強度の向上や記録再生の繰り返し耐性などを向上させることができる。

## 【0024】

誘電体保護層には、ZnS、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、SiC、窒化ケイ素、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、LiF<sub>2</sub>、SiO、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ZnO、MgO、CeO、SiC、ZrO、ZrO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiN、BN、ZrN、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、TaS<sub>4</sub>、TaC、B<sub>4</sub>C、WC、TiC、ZrC等を少なくとも一種用いる。特にZnS、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、SiC、窒化ケイ素、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、LiF<sub>2</sub>、SiO、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が好ましい。ZnSとSiO<sub>2</sub>との混合物が最も好ましい。第一誘電体保護層、第二誘電体保護層の厚みは10～200 nmの範囲が好ましい

。記録層を形成する基板側から記録再生光を入射する場合、第一誘電体保護層は特に30～150nmが特に好ましく、第二誘電体保護層は10～100nmが特に好ましい。記録層を形成する基板の反対側から記録再生光を入射する場合、第一誘電体保護層は特に10～100nmが特に好ましく、第二誘電体保護層は30～150nmが特に好ましい。

## 【0025】

反射層はAu、Ag、Al、Pt、Cu等の単体あるいはこれらの一種以上を含む合金等の高反射率金属から構成すれば良い。特に、AgまたはAlのいずれかの金属または、これらを主成分とする合金であることが好ましい。膜厚は30～300nmが好ましく、50～200nmが特に好ましい。反射層、誘電体層の材料もナノ粒子コロイド化し、それぞれ塗設することができる。

## 【0026】

反射層の上の保護層に用いられる材料としては、例えば、SiO、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は樹脂で形成されていることが好ましい。また、記録層と反射層の間に断熱性保護層を設けることもできる。

## 【0027】

保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを、接着層を介して反射層上及び／または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により保護層を設けてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによって保護層を形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのまましくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって保護層を形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。記録再生光を記録層を形成する基板側から入射する場合、保護層の層厚は0.1～100μmが好ましく、更に好ましくは1～50μm、最も

好ましくは $2\sim 20\mu\text{m}$ である。記録再生光を記録層を形成する基板と反対側から入射する場合、保護層の層厚は $1\sim 300\mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $10\sim 200\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $50\sim 150\mu\text{m}$ である。

## 【0028】

以上の工程により、基板上に記録層、誘電体層、そして所望により反射層や保護層を設けた記録媒体を作製することができる。そして得られた二枚の記録媒体を各々の記録層が内側となるように接着剤等で貼り合わせるることにより、二つの記録層を持つ光記録媒体を製造することもできる。また得られた記録媒体と、該記録媒体の基板と略同じ寸法の円盤状保護基板とを、その記録層が内側となるように接着剤等で貼り合わせるることにより、片側のみに記録層をもつ光記録媒体を製造することができる。接着には、前記保護層の形成に用いたUV硬化性樹脂を用いてもよいし、あるいは合成接着剤を用いてもよい。あるいはまた両面テープなどを用いてもよい。接着剤層は、通常は $0.1\sim 100\mu\text{m}$ （好ましくは、 $5\sim 80\mu\text{m}$ ）の範囲の厚みで設けられる。

## 【0029】

本発明の光記録媒体は、追記型の光記録媒体としても好ましく用いることができる。その構成は、従来の追記型光記録媒体の構成において、記録層に本発明のナノ粒子を用いればよい。

## 【0030】

光記録媒体に記録した情報をタイトルや図柄を用いて表示しておくことは管理上便利である。そのためには、媒体の表面（記録再生用のレーザ光が照射される側とは反対側の表面）がそのような表示をするのに適した表面であることが必要になる。近年、インクジェットプリンタによる印字法が一般に利用されている。インクジェットプリンタを用いて光記録媒体の表面に印字を施す場合には、インクは水性であるために、媒体の表面は親水性であることが必要になる。しかし、光記録媒体の表面は通常疎水性である。このため、光記録媒体の表面を水性インクが定着し易いように親水性の表面に改良することが必要になる。このような親水性の印刷面（親水性表面層）を持つ光記録媒体については、例えば、特開平7-169700号、同10-162438号などの各公報に種々提案されている



。本発明の光記録媒体についても親水性表面層を設けることができる。そして、  
~~親水性樹脂表面層を設ける場合、該表面層は、紫外線硬化性樹脂（バインダ）中~~  
 にタンパク質粒子などの親水性有機高分子からなる粒子を分散させた層として構成することが有利である。

### 【0031】

本発明では200nmから600nmの適当な波長範囲を用いることで記録媒体の高密度性を発揮しうる。特に500nm以下が好ましく、430nm以下が最も好ましく、青紫色レーザーや第二高調波発生素子（SHG素子）により短波長変換されたレーザー光を用いることができる。

### 【0032】

#### 【実施例】

以下に本発明をより詳細に説明するために、その実施例を記載するが、これは本発明を例示の範囲に限定するものではない。

### 【0033】

#### 実施例1 Ag<sub>2</sub>Teナノ粒子コロイドの調製

TeをTOPに溶解し、1M溶液を調製した（Te-TOP）。AgClを精製したTOPに溶解し、1M溶液を調製した（Ag-TOP）。不活性気体雰囲気下でTOP0.100gを140℃に加熱溶解し、激しく攪拌しながら、これに前記Ag-TOP液20ccとTe-TOP溶液10ccを加えて20分間反応させた（Teモル数/TOP0質量=0.01%）。得られたナノ粒子の平均粒径は8nm、変動係数は驚くべきことに5%であった。この溶液にメタノールを1リットル添加して粒子を凝集析出させた後、トルエンを100ccを添加することで、再分散した。上記操作を数回繰り返し精製を完了し、乾燥させたうえで、n-ヘキサンを用いて0.5g/ccの濃度で分散した（C-1a）。Teモル数/TOP0質量が0.001%未満、反応温度100℃以下では実質的にナノ粒子は生成しなかった。

上記製法において、反応温度を190℃、反応時間を40分とすることで平均粒径15nm、変動係数10%のコロイドを得た（C-1b）。さらに反応温度を240℃、反応時間を60分とすることで平均粒径30nm、変動係数20%のコロイドを得た（C-1c）。

いずれの粒子も表面にTOP0が吸着していることは、光分解能TEMで粒子間に一定の間隔があること、および化学分析によって確認できた。

#### 【0034】

##### 実施例2 AgInTe<sub>2</sub> ナノ粒子コロイドの調製

InCl<sub>3</sub>をTOPに溶解し、1M溶液を調製した(In-TOP)。不活性気体雰囲気下でTOP0100gを150℃に加熱溶解し、激しく攪拌しながらIn-TOP溶液67ccとTe-TOP(実施例1と同じ)100ccを加えて約1時間攪拌した後、Ag-TOP(実施例1と同じ)67ccとTe-TOP34cc添加して約10分間反応させた(Teモル数/TOP0質量=0.13%)。得られたナノ粒子の平均粒径は6nm、変動係数は7%であった。実施例1と同様に精製乾燥した後、n-ヘキサンを用いて0.5g/ccの濃度で分散した(C-2a)。Teモル数/TOP0質量が0.6%以上、あるいは350℃以上では凝集物の再分散ができなかった。上記製法において、反応温度を200℃、反応時間を40分とすることで平均粒径14nm、変動係数1.2%のコロイドを得た(C-2b)。さらに反応温度を230℃、反応時間を60分とすることで平均粒径27nm、変動係数23%のコロイドを得た(C-2c)。

いずれの粒子も表面にTOP0が吸着していることは、実施例1と同様の方法で確認できた。

#### 【0035】

##### 実施例3 CuInTe<sub>2</sub> ナノ粒子コロイドの調製

CuClとInCl<sub>3</sub>を等モルずつTOPに溶解し、各0.5Mに相当する溶液を調製した(CuIn-TOP)。不活性気体雰囲気下でTOP0100gを150℃に加熱溶解し、激しく攪拌しながらCuIn-TOP溶液100ccとTe-TOP(実施例1と同じ)100ccを加えた後、250℃に昇温し約10分間反応させた(Teモル数/TOP0質量=0.1%)。得られたナノ粒子の平均粒径は12nm、変動係数は10%であった。Teモル数/TOP0質量が1%では凝集物が再分散しなかった。実施例1と同様に精製乾燥した後、n-ヘキサンを用いて0.5g/ccの濃度で分散した(C-3a)。上記製法において、反応温度を2000℃、反応時間を40分とすることで平均粒径18nm、変動係数14%のコロイ

ドを得た (C-3b)。さらに反応温度を250℃、反応時間を60分とするこ  
とで平均粒径2.8nm、変動係数2.5%のコロイドを得た (C-3c)。いずれ  
の粒子も表面にTOP0が吸着していることは、実施例1と同様の方法で確認できた

#### 【0036】

##### 実施例4

直径120mm厚さ0.6mmのポリカーボネート上に、C-1a~3cをスピ  
ンコートし厚さ100nmの記録層を作成し、その上に厚さ200nmの非晶  
質フッ素樹脂 (旭硝子製：サイトップ) をスピコートし試料1~9とした。製  
膜後の記録層は一部結晶であったが、測定に際し、最初に媒体面に4~10mW  
のレーザーを照射し十分結晶化させ、それを初期未記録状態とした。さらに試料  
1~9の記録層とそれぞれ同等の記録材料を含有するようスパッタリング法でA  
g<sub>2</sub>Te、AgInTe<sub>2</sub>、CuInTe<sub>2</sub>記録層を形成し、その上に厚さ20  
0nmの非晶質フッ素樹脂 (旭硝子製：サイトップ) をスピコートし試料10  
~12とした。これらの試料は非晶質であり、試料1~9と同様に初期化した。

#### 【0037】

パルステック製記録再生評価機DDU1000を用いて記録特性を評価した。  
レーザ波長405nm、NA0.6のピックアップを用いて、線速3.5m/s  
、記録周波数4.35MHz、デューティ33%で記録した。記録パワーを1m  
Wおきに最大12mWまで変化させて記録し、これを再生し、変調度が最大とな  
る出力を求め表1の結果を得た。変調度は、記録振幅を未記録部の信号強度でわ  
ったもので定義する。レーザ光は基板側から入射した。

#### 【0038】

【表 1】

表1					
試料No.	記録層コロイド				記録可能となる出力 (mW)
	記録層		平均粒径(nm)	変動係数(%)	
1(本発明)	C-1a	Ag <sub>2</sub> Te	8	5	3
2(本発明)	C-1b		15	10	5
3(比較例)	C-1c		30	20	8
4(本発明)	C-2a	AgInTe <sub>2</sub>	6	7	2
5(本発明)	C-2b		14	12	5
6(比較例)	C-2c		27	23	10
7(本発明)	C-3a	CuInTe <sub>2</sub>	12	10	4
8(本発明)	C-3b		18	14	8
9(比較例)	C-3c		28	25	15
10(比較例)	スパッタリング	Ag <sub>2</sub> Te	—	—	8
11(比較例)	スパッタリング	AgInTe <sub>2</sub>	—	—	7
12(比較例)	スパッタリング	CuInTe <sub>2</sub>	—	—	10

【0039】

この結果から明らかなように、本発明のナノ粒子コロイドはスパッタリング法の記録層よりは記録可能となる出力が低い、すなわち高感度であることが分かる。

【0040】

## 実施例 5

厚さ0.6mmのポリカーボネート上に以下の層構成を有し、記録層としてC-2a~2cおよびC-3a~3cをスピコートした試料13~18を作成した。第一誘電体層、第二誘電体層、反射層はスパッタリングで作成した。その上にUV硬化剤をスピコートし、紫外線硬化させ、UV硬化層を作成した。

	厚み (nm)
第一誘電体層 (ZnS/SiO <sub>2</sub> = 1/1)	80
記録層	20
第二誘電体層 (ZnS/SiO <sub>2</sub> = 1/1)	20
反射層 (アルミニウム)	160
UV硬化層	200

さらに試料13～18の記録層をスパッタリング法で $\text{AgInTe}_2$ 、 $\text{CuInTe}_2$ を記録層とした試料19～20を作成した。いずれもレーザー光で十分初期化した。

## 【0041】

パルステック製記録再生評価機DDU1000を用いて記録特性を評価した。レーザー波長405nm、NA0.6のレンズを通して基板側から入射し、媒体面で $1\mu\text{m}\phi$ 程度に絞り込むことによって行った。ディスクの線速度は3.5m/s、記録周波数4.35MHz、デューティ33%とした。読みとりパワーは0.7mWで行った。C/N比が飽和もしくは最大となったときのレーザーパワー( $P_W$ )と最適消去パワー( $P_E$ )および消去比を表2に示す。

## 【0042】

【表2】

表2						
試料No.	記録層		$P_W$ (mW)	$P_E$ (mW)	C/N(dB)	消去比(-dB)
13(本発明)	C-2a	$\text{AgInTe}_2$	6	3	45	39
14(本発明)	C-2b		9	5	43	36
15(比較例)	C-2c		16	9	39	33
16(本発明)	C-3a	$\text{CuInTe}_2$	10	4	43	38
17(本発明)	C-3b		16	10	42	35
18(比較例)	C-3c		30	19	34	30
19(比較例)	スパッタリング	$\text{AgInTe}_2$	15	9	39	35
20(比較例)	スパッタリング	$\text{CuInTe}_2$	28	16	38	33

## 【0043】

本発明の試料はいずれも $P_W$ 、 $P_E$ が極めて小さく、かつ良好なC/N比と消去比を与えることが分かる。

## 【0044】

さらに試料No. 13, 14, 16, 17についてオーバーライトテストを実施した。2つの書き込み周波数( $f_1=4.35\text{MHz}$ 、 $f_2=5.1\text{MHz}$ )で交互にオーバーライトを実施し、1000回書換後のC/N比と消去比を測定した。評価結果を表3に示す。

## 【0045】

【表 3】

表3			
試料No.	記録層		消去比(-dB)
13(本発明)	C-2a	AgInTe <sub>2</sub>	43
14(本発明)	C-2b		42
16(本発明)	C-3a	CuInTe <sub>2</sub>	42
17(本発明)	C-3b		40

【0046】

オーバーライトにより少し低下してはいるが、いずれの試料も良好なC/N比と消去比を保っている。

【0047】

## 【発明の効果】

本発明によれば、波長600nm以下の短波長レーザー光を用いることにより従来の方法では実現が困難であった高密度記録を実現し、ナノ粒子から成る記録層を用いることにより従来の方法よりはるかに高感度の書換型光記録材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、記録層に600nm以下の短波レーザー光での記録、再生、消去適正を付与することで高密度化を可能とし、さらにこの記録層をナノ粒子コロイドをスピコートまたはウェット塗布して形成することにより高密度化と高感度化を可能とする光記録媒体を提供する。

【解決手段】 光応答材料として表面が吸着性化合物で修飾された平均粒径1～20nmの金属カルコゲナイドナノ粒子を含む記録層を有する光記録媒体。

【選択図】 選択図なし

---

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社

---